

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

11000 U.S. PTO  
09/983057  
10/23/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application: 2000年10月24日

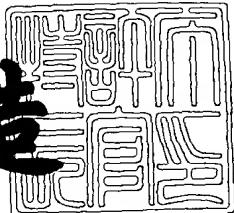
出願番号  
Application Number: 特願2000-323922

出願人  
Applicant(s): 富士写真フィルム株式会社

2001年 8月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3078273

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00600

【提出日】 平成12年10月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02F 1/377

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 鶴間 功

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 波長変換素子及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光学結晶基板と、  
前記光学結晶基板の内部に形成された反転ドメインと、  
イオン注入により形成され、前記反転ドメインに交差した導波路と、  
を備えた波長変換素子。

【請求項2】 前記導波路は、プロトン注入により形成されたこと  
を特徴とする請求項1記載の波長変換素子。

【請求項3】 光学結晶基板の内部に反転ドメインを形成した後イオン注入  
を行うことで導波路を形成し、又は、光学結晶基板の内部にイオン注入を行って  
導波路を形成した後反転ドメインを形成する波長変換素子の製造方法。

【請求項4】 光学結晶基板の内部に反転ドメインを形成し、  
前記反転ドメインが形成された光学結晶基板に、少なくとも導波路が形成され  
る領域が露出するように金属膜でパターニングし、

前記パターニングされた金属膜上にネガ型フォトレジストを塗布し、  
前記ネガ型フォトレジストが塗布された光学結晶基板の裏面から紫外光を照射  
して、前記パターニングされた金属膜をマスクとして前記ネガ型フォトレジスト  
を露光し、

その後現像して前記導波路が形成される領域上にレジストパターンを形成し、  
前記ネガ型フォトレジストをマスクとし、前記パターニングされた金属膜を電  
極として電界メッキにより金属膜を形成し、

その後前記ネガ型フォトレジストを除去し、  
前記光学結晶基板の前記ネガ型フォトレジストが除去された部分に、前記電界  
メッキにより形成された金属膜をイオン注入マスクとして、イオン注入を行い、  
その後アニールを行うことにより光導波路を形成すること  
を特徴とする波長変換素子の製造方法。

【請求項5】 前記イオン注入において、前記光学結晶基板の表面と前記光  
学結晶基板のC軸のなす角度をθ、反転ドメインが形成される周期をp、前記光

学結晶基板表面に形成された反転ドメインを形成するための櫛形電極の先端から前記イオン注入によって形成される導波路の中心位置までの距離をGとした場合

前記イオン注入の濃度ピークが、前記光学結晶基板の表面から、略 ( $G \cdot \tan \theta + p/4$ ) の距離に形成されていること

を特徴とする請求項4記載の波長変換素子の製造方法。

【請求項6】 前記電界メッキにより形成される金属膜は金膜であること  
を特徴とする請求項4または5記載の波長変換素子の製造方法。

【請求項7】 前記イオン注入において、プロトンを注入すること  
を特徴とする請求項3から6のいずれか1項記載の波長変換素子の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、波長変換素子及びその製造方法に係り、特に、基本波と第2高調波の基板に対する垂直横モードのピークを合わせ、波長変換効率の向上とビーム形状の改善を図った波長変換素子及びその製造方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

非線形光学効果を有する強誘電体、例えばLiNbO<sub>3</sub>やLiTaO<sub>3</sub>のような結晶の自発分極を周期的に反転させた領域（反転ドメイン）を設けた素子を用いて、基本波を第2高調波に波長変換する、波長変換素子が従来作製されている。

##### 【0003】

ここで用いられる反転ドメインは、原理的にC軸に沿って分極反転が進むという特徴がある。Z板のようにC軸が基板表面と垂直な場合、反転ドメインは基板内部に形成されるが、この表面に導波路を形成しても、TEモードとの結合が悪くなるため、半導体レーザを効率よく結合することが難しい。この半導体レーザとの結合をよくするためには、X板を用いることがよいが、X板のようにC軸が基板表面と平行な場合、反転ドメインはC軸に沿って形成されるために表面近傍のみに形成される。このため導波路に対して浅い位置にしか反転ドメインが形成

されず、基本波と反転ドメイン部分との重なりが小さくなり、波長変換効率が低くなるという問題があった。

#### 【0004】

そこで、特開平9-218431号公報では、基板の自発分極の向きがその一表面に対して所定の角度なすものを用いる導波路波長変換素子を提案した。この波長変換素子はC軸を基板表面から傾けることにより、基板内部に向かって反転ドメインを形成し、これにより導波路と反転ドメインとの重なりを向上させ、波長変換効率を向上させようとするものである。

#### 【0005】

この波長変換素子は、導波路を作製する方法として、プロトン交換アニール法を使用しているため、表面に高屈折率部分が形成された扁平導波路となっている。このため、基本波と第2高調波のピークにずれが生じ、また、第2高調波のピークと反転ドメインがずれてしまう。

#### 【0006】

一方、特開平9-281536号公報及び特開平11-72810号公報に記載された発明は、基板表面に高屈折率層を形成し、基本波の閉じ込めを強くすることにより、基本波と第2高調波の重なりを相対的に改善し、変換効率とビーム形状を改善しようとするものである。しかし、これらの発明においても、屈折率分布は表面近傍が高屈折率になる扁平導波路に変わりなく、本質的な改善にはなっていない。

#### 【0007】

本発明は、上述した課題を解決するために提案されたものであり、導波路のコア部分を基板内部に形成することにより、基板に対する基本波と第2高調波の垂直横モードのピークとを合わせると共に、そのピークを反転ドメインとも重なるようにすることで高い変換効率と、レンズや光ファイバーとの結合が良好なビーム形状を得られる波長変換素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

請求項1記載の発明は、光学結晶基板と、前記光学結晶基板の内部に形成され

た反転ドメインと、イオン注入により形成され、前記反転ドメインに交差した導波路と、を備えている。

## 【0009】

また、請求項3記載の発明は、光学結晶基板の内部に反転ドメインを形成した後イオン注入を行うことで導波路を形成し、又は、光学結晶基板の内部にイオン注入を行って導波路を形成した後反転ドメインを形成することを特徴としている。

## 【0010】

前記導波路は、イオン注入により形成され、光学結晶基板の内部に屈折率のピークを有している。この光学結晶基板内部の屈折率のピークの位置は、注入イオンの濃度分布によって決まり、イオン注入エネルギーを制御することにより所望の深度になるように調整することができる。そこで、反転ドメインとの重なりが最適化されるようにイオン注入して導波路を作製する。これにより、基板内部に略ガウス分布の屈折率分布を持つ導波路が形成され、基本波と第2高調波の垂直横モードのピークを合わせることができ、レーザのビーム形状を良好にすることができます。なお、反転ドメインと導波路の形成の順番は問わない。例えば、導波路を形成してから反転ドメインを形成してもよい。このとき、予め反転ドメインのピッチや最適な大きさを計算しておき、この反転ドメインに合うようにイオン注入すればよい。

## 【0011】

波長変換素子の製造方法としては、光学結晶基板の内部に反転ドメインを形成し、前記反転ドメインが形成された光学結晶基板に、少なくとも導波路が形成される領域が露出するように金属膜でパターニングし、前記パターニングされた金属膜上にネガ型フォトレジストを塗布し、前記ネガ型フォトレジストが塗布された光学結晶基板の裏面から紫外光を入射して、前記パターニングされた金属膜をマスクとして前記ネガ型フォトレジストを露光し、その後現像して前記導波路が形成される領域上にレジストパターンを形成し、前記ネガ型フォトレジストをマスクとし、前記パターニングされた金属膜を電極として電界メッキにより金属膜を形成し、その後前記ネガ型フォトレジストを除去し、前記光学結晶基板の前記

ネガ型フォトレジストが除去された部分に、前記電界メッキにより形成された金属膜をイオン注入マスクとして、イオン注入を行い、その後アニールを行うことにより光導波路を形成するのが好ましい。

## 【0012】

前記イオン注入においては、前記光学結晶基板の表面と前記光学結晶基板のC軸のなす角度を $\theta$ 、反転ドメインが形成される周期を $p$ 、前記光学結晶基板表面に形成された反転ドメインを形成するための櫛形電極の先端から前記イオン注入によって形成される導波路の中心位置までの距離を $G$ とした場合、前記イオン注入の濃度ピークが、前記光学結晶基板の表面から、略 $(G \cdot \tan \theta + p/4)$ の距離に形成されていることが好ましい。

## 【0013】

これにより、前記光学結晶基板の表面から略 $(G \cdot \tan \theta + p/4)$ の距離に、略ガウス分布の屈折率分布を持つ導波路が形成される。この結果、基本波と第2高調波の垂直横モードのピークを合わせることができ、レーザのビーム形状を良好にすることができます。

## 【0014】

また、前記電界メッキにより形成された金属膜として、金膜を用いるのが好ましい。これは、金膜はイオン阻止能が高く、また、イオン阻止の可能な膜厚に金膜を形成することが最も容易な方法であることによる。

## 【0015】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

## 【0016】

図1に示すように、本発明の実施の形態に係る波長変換素子1は、光学結晶基板10の内部に所定間隔で形成された複数の反転ドメイン14と、各反転ドメイン14に直交する方向に形成された導波路16とを備えている。

## 【0017】

図2は、図1に示す波長変換素子1をY軸方向からみたときの断面図である。光学結晶基板10の主面11には、櫛形の反転電極12が形成されている。各反

転電極12間のピッチpは、基本波と第2高調波の位相整合波長から計算することができる。ピッチpが求まると、反転ドメイン14の効率を最適化する領域の大きさを決定することができる。通常、反転ドメイン14の領域の大きさは、ピッチpの1/2になるように設定される。

## 【0018】

図3は、図1に示す波長変換素子1をY面方向からみたときの断面図である。この光学結晶基板10の内部には、主面11に対して角度θをなすように反転ドメイン14が形成されている。なお、主面11に平行な方向において、反転電極12の端から反転ドメイン14の中心位置までの距離をGとすると、主面11から反転ドメイン14の中心位置までの距離は( $G \cdot \tan \theta + p/4$ )である。

## 【0019】

導波路16は、イオン注入によって光学結晶基板10内部に濃度ピークを有するように形成されている。イオン注入による注入イオンのピーク濃度は、チャネリングが無いような条件で行えば、注入イオン種と基板の種類及び注入エネルギーで決定される。従って、注入イオン種をプロトンとし、基板をMgOドープLiNbO<sub>3</sub>とした場合には、ピーク濃度は注入エネルギーにより決定されるため、前記反転ドメインの中心部分の深さ、すなわち( $G \cdot \tan \theta + p/4$ )の位置に濃度ピークがくるよう、イオン注入エネルギーを制御し、反転ドメインとイオン注入導波路の重なりを最適化する。その後、熱処理を行うことにより、イオン注入による結晶のダメージを回復し、導波路の光伝搬損失を改善させる。

## 【0020】

つぎに、この波長変換素子1の製造方法について説明する。

## 【0021】

基板表面(主面)に対して、C軸が3度傾斜したMgOをドープしたLiNbO<sub>3</sub>からなる光学結晶基板10に、櫛形の反転電極12を形成する。そして、電極間に所定の高電圧(例えば2kV)を印加して、図4に示すように、反転ドメイン14を光学結晶基板10の内部に形成する。このとき、電圧の印加時間等を調整して、反転ドメイン14の領域が反転ピッチpの略1/2(例えば波長946nmに対して2.38μm)にする。

## 【0022】

そして、図5に示すように、導波路形成位置、すなわち主面11上の反転電極12の端から距離G（ここでは $8\text{ }\mu\text{m}$ ）の位置に、導波路（WG）用レジストパターン21を形成する。このレジストパターン21は、図3に示した導波路16の横幅を決定するものであり、ここでは $7\text{ }\mu\text{m}$ である。

## 【0023】

つぎに、図6に示すように、レジストパターン21の上から主面全体に、Cr/Auを蒸着して、Cr/Auパターン（Cr:10nm/Au:100nm）22を形成する。そして、リフトオフすることによって、図7に示すように、レジストパターン21が溶解して除去される。

## 【0024】

さらに、図8に示すように、主面11側に厚膜のネガ型フォトレジスト23を $5\text{ }\mu\text{m}$ 塗布し、光学結晶基板10の裏面から紫外線を当てて露光する。これにより、Cr/Auパターン22によって露光されなかったネガ型フォトレジスト23が除去される。すなわち、図9に示すように、厚膜のネガ型フォトレジスト23が現像され、導波路形成位置にレジストパターン24が形成される。

## 【0025】

つぎに、Cr/Auパターン22の上に電界メッキを行い、図10に示すように、プロトン（ $\text{H}^+$ ）注入を阻止できる厚さ（例えば $3\text{ }\mu\text{m}$ ）の金属膜であるAu膜25を形成する。そして、光学結晶基板10をレジスト剥離液に浸し、図11に示すように、図9に示したレジストパターン24を除去する。

## 【0026】

そして、電界メッキによりマスクされた光学結晶基板10に、X軸に対して $5\sim10^\circ$ 傾けてプロトン注入を行う。このとき、プロトン注入により光学結晶基板10が熱を持ち、この熱で注入プロトンが拡散することやヒートショックによる破損を防止するため、光学結晶基板10は冷却しながら行う。

## 【0027】

注入エネルギーは、濃度ピークが基板表面より約（ $G \cdot \tan\theta + p/4$ ）の深さ、ここでは $1.8\text{ }\mu\text{m}$ になるように選ぶ。このときの注入エネルギーは、L

SS理論に基づくシミュレーターを使用しても良いし、注入エネルギーをパラメータとしてSIMS分析でピーク位置を測定し、その結果から決定してもよい。

#### 【0028】

また、プロトン注入量は、屈折率分布と導波光の波長により規定されるが、この波長(900 nm~1.1 μm)においては  $5 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{18} / \text{cm}^2$  の範囲が経験的に選ばれる。ここでは、注入エネルギーは300 keV、注入量は  $2 \times 10^{17} / \text{cm}^2$  になる。

#### 【0029】

イオン注入後、図13に示すように、Au/Crパターン22をエッチングで除去し、さらに、アニールを400°Cで1時間行って光学結晶基板10の結晶ダメージの回復を行う。その後、従来法と同様に素子化を行う。

#### 【0030】

以上のような製造方法によれば、図2及び図3に示すように、光学結晶基板10の正面11から( $G \cdot \tan \theta + p/4$ )の位置に導波路を形成するために注入イオンエネルギーを設定することによって、反転ドメイン14と導波路16を容易に同じ位置に製造することができる。逆に、G及びθの値を選ぶことによって、光学結晶基板10の正面11から導波路16を形成する位置を基板内部に設計することができ、導波路の屈折率分布を略ガウス分布とすることによりレーザ光を単峰性にすることができる。

#### 【0031】

すなわち、このように製造された波長変換素子1は、所望の深度にピークがある導波路16が形成されるので、反転ドメイン14と導波路16の重なりを最適化し、基本波と反転ドメイン14の重なりを改善することにより波長変換効率を向上することができる。また、導波路16の屈折率分布をガウス分布にすることにより、従来に比べてビーム形状を改善することができ、レンズやファイバーへの結合を容易にすることができる。

#### 【0032】

なお、従来の波長変換素子は、光学結晶基板の表面に導波路が形成されるので、反転ドメインとの重なりを確保するために反転電極近傍に導波路を設けていた

。これにより、高電圧を印加する際のダメージに起因して櫛型電極先端に導波損失が発生していた。

【0033】

これに対して、この波長変換素子1は、高電圧印加のダメージの影響のない領域に導波路を設けることができるので、従来に比べて導波損失を大幅に減少させることもできる。

【0034】

また、波長変換素子1は、光学結晶基板10の内部に導波路16を設けているので、素子化の工程で端面研磨する際のエッジ部分のチッピングの影響を低減し、歩留まりを向上させることができる。

【0035】

さらに、波長変換素子1は、図示しないレーザダイオードとの直接接合の際、レーザダイオードの発光部に接触する部分が面になるために、組立時、特にアライメント時のレーザダイオードのダメージを低減して、歩留まりを向上させることができる。

【0036】

なお、上述した実施の形態では反転ドメイン14と導波路16の最適化の一例について説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。また、上記実施の形態では反転ドメイン14を形成してから導波路16を作製したが、この逆、すなわち導波路16を形成してから反転ドメイン14を形成してもよい。このとき予め反転ドメインのピッチや最適な領域の大きさを計算しておき、この反転ドメインに合うようにイオン注入を行えばよい。

【0037】

さらに、上記実施の形態では傾斜した光学結晶基板10を用いているが、Z板のようなバルク反転ドメインにおいても同様に導波路を作製してもよい。これにより、従来のバルク反転ドメイン導波路波長変換素子についてもビーム形状を改善することができる。

【0038】

【発明の効果】

本発明に係る波長変換素子は、光学結晶基板の内部に形成された反転ドメインと、イオン注入により形成され反転ドメインに交差した導波路と、を備えたことによって、高い波長変換効率でレンズや光ファイバーとの結合が容易なビーム形状のレーザを出射することができる。

## 【0039】

本発明に係る波長変換素子の製造方法は、光学結晶基板にイオン注入を行って基板内部に屈折率分布のピークを持つ導波路を作製することによって、波長変換効率が高く、レンズや光ファイバーとの結合が容易なビーム形状のレーザを出射する波長変換素子を製造することができる。

## 【0040】

また、本発明に係る波長変換素子の製造方法は、イオン注入マスクとして例えば金膜を用いている。これは、透過性の高いプロトンの進入を阻止するため、イオン阻止能の高い金属膜を阻止可能な膜厚で形成することが最も容易な方法であることによる。

## 【0041】

さらに、本発明の波長変換素子の製造方法は、金膜の形成の際に裏面より露光したネガ型フォトレジストパターンをマスクとしている。これは、単純に電界メッキした場合、回り込みにより導波路が形成される領域にも金膜が成長し、導波路幅の制御が困難になることを防止する効果がある。

## 【0042】

なお、従来のメッキの回り込み防止としては、単純に、基板全面にCr/Au膜を形成し、導波路形成領域を厚膜レジストでパターニングし、その後Cr/Auを電極としてAuメッキし、レジストを除去した後Cr/Auをエッチング除去するという方法がある。しかし、この方法では、厚膜レジストのパターニングで導波路幅が決定されるため、高い精度で厚膜レジストのパターニングをする必要があり、技術的に難しい。また、Cr/Auのエッチング際には、メッキ部分もエッチングされるため、このときにも導波路幅が変化することから、ここでも高精度のエッチングが必要となり、技術的に難しくなる。

## 【0043】

一方、本発明に係る波長変換素子の製造方法は、導波路を形成する工程では比較的薄い膜厚のネガ型フォトレジストで作製することができ、高精度のパターニングが可能である。また、ネガ型フォトレジストでマスクを作製する工程では、金属膜をマスクとしてパターニングするため、原理的に位置ずれがなく、また、アライメントがないため、露光作業自体容易となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施の形態に係る波長変換素子の概略的な斜視図である。

【図2】

波長変換素子の要部断面図である。

【図3】

波長変換素子の要部断面図である。

【図4】

波長変換素子の製造方法を説明する図である。

【図5】

波長変換素子の製造方法を説明する図である。

【図6】

波長変換素子の製造方法を説明する図である。

【図7】

波長変換素子の製造方法を説明する図である。

【図8】

波長変換素子の製造方法を説明する図である。

【図9】

波長変換素子の製造方法を説明する図である。

【図10】

波長変換素子の製造方法を説明する図である。

【図11】

波長変換素子の製造方法を説明する図である。

【図12】

波長変換素子の製造方法を説明する図である。

【図13】

波長変換素子の製造方法を説明する図である。

【符号の説明】

1 波長変換素子

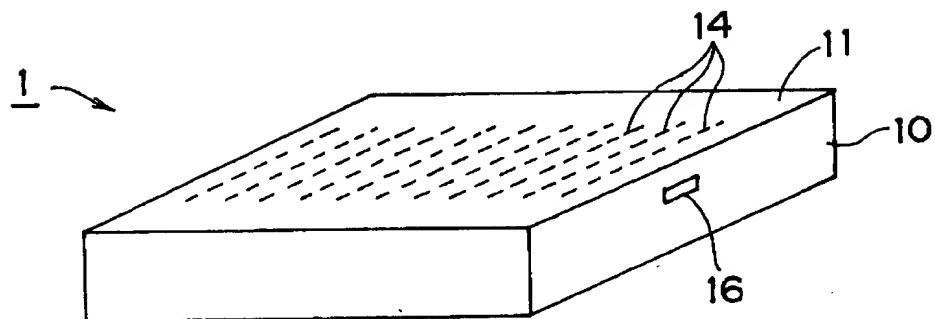
10 光学結晶基板

14 反転ドメイン

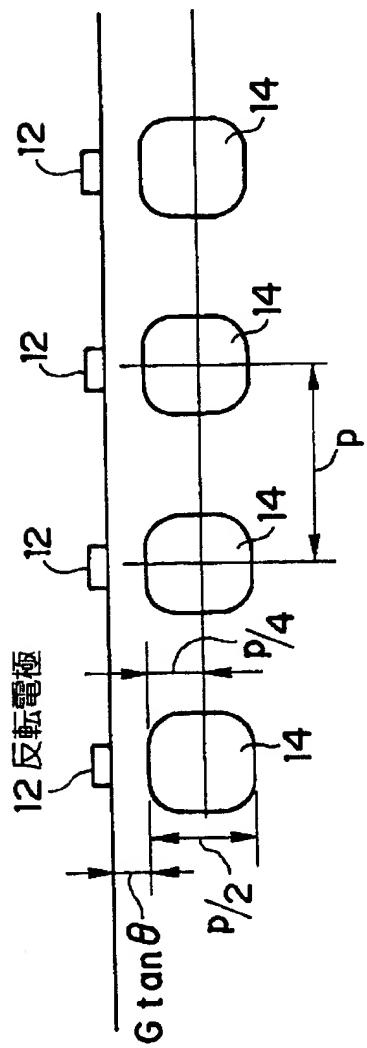
16 導波路

【書類名】 図面

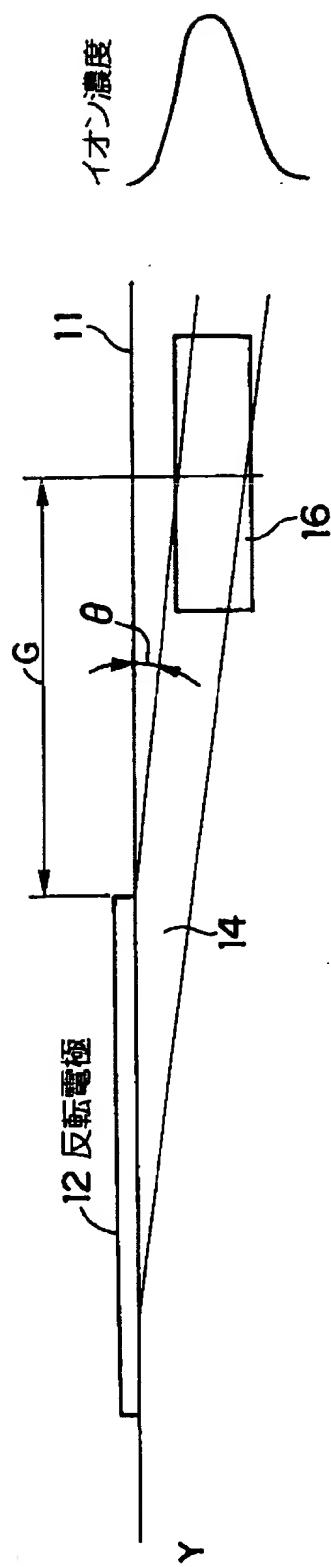
【図1】



【図2】

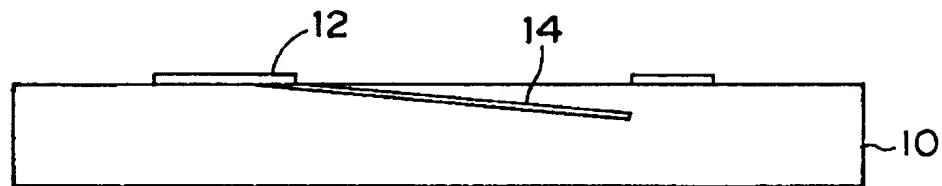


【図3】



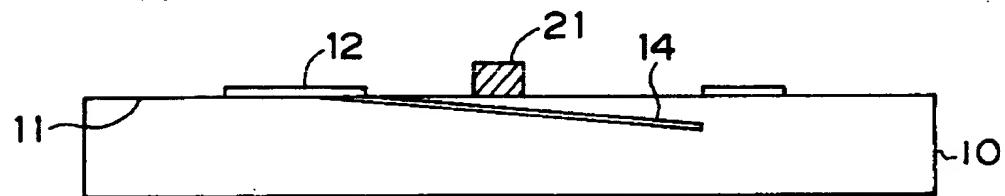
【図4】

反転ドメイン形成

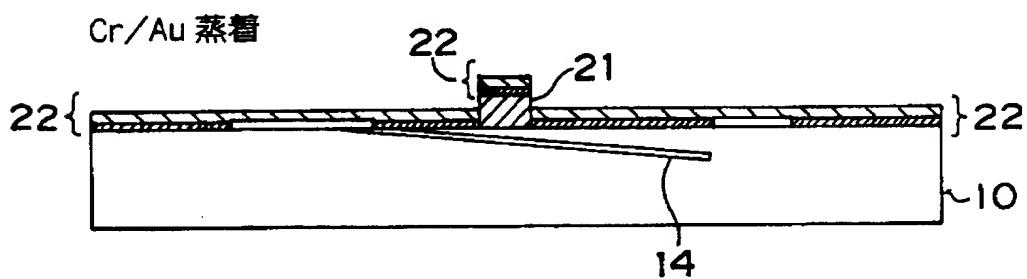


【図5】

WG用レジストパターン

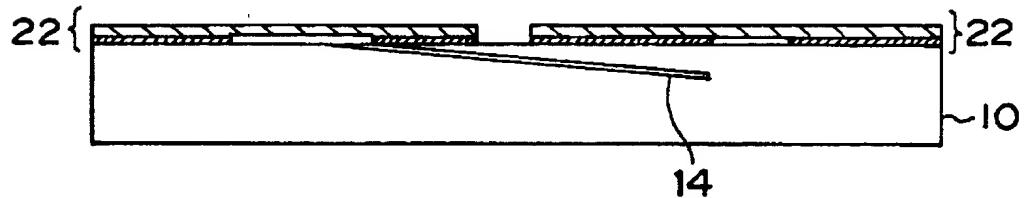


【図6】



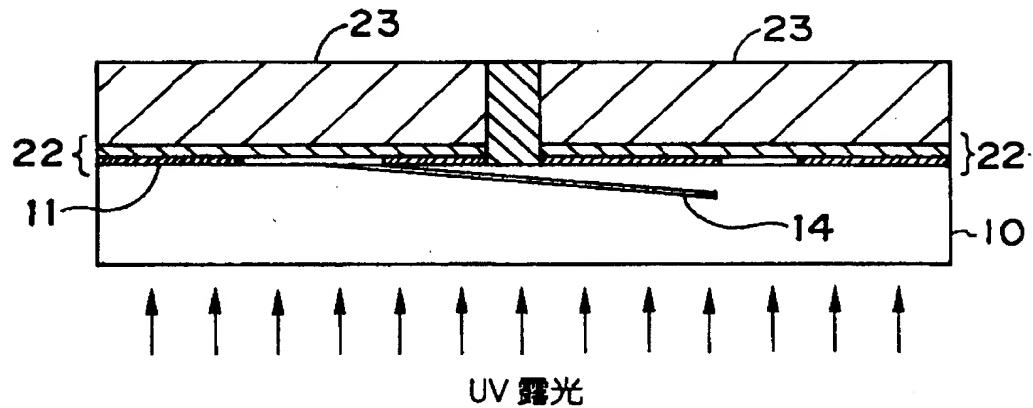
【図7】

リフトオフ

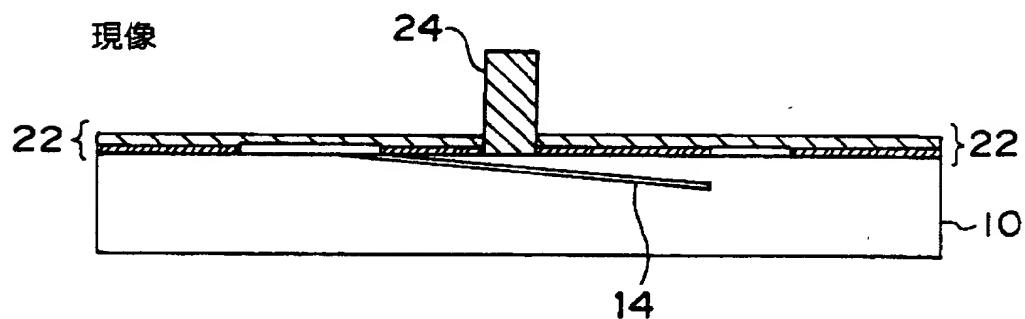


【図8】

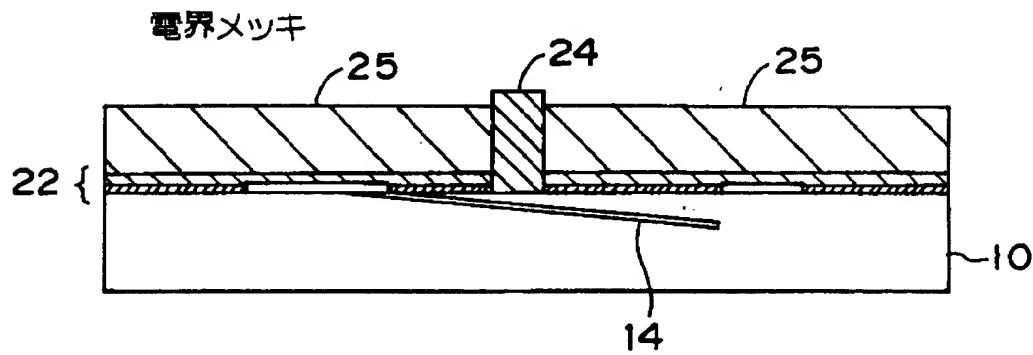
厚膜ネガレジスト塗布/裏面露光



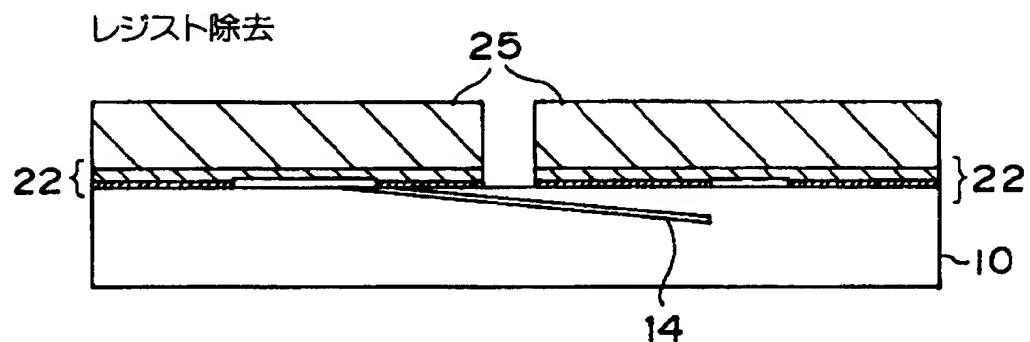
【図9】



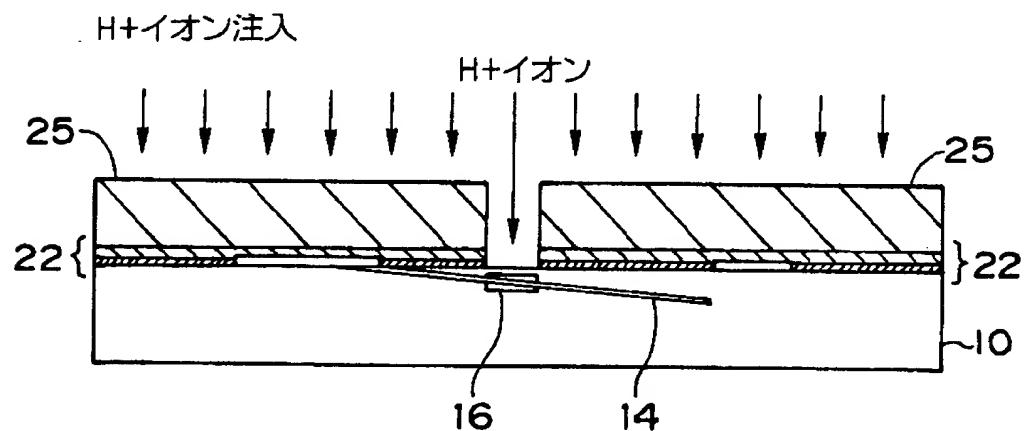
【図10】



【図11】

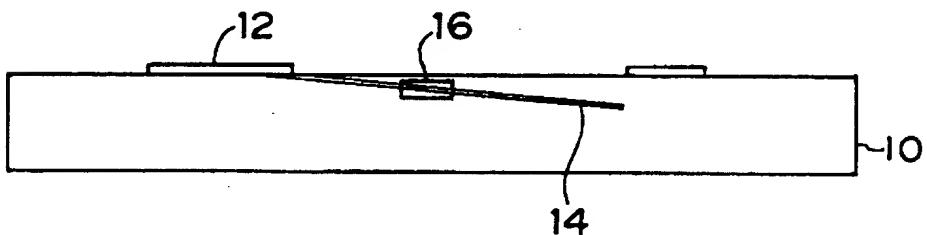


【図12】



【図13】

エッチング/アニール



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基板に対する基本波と第2高調波の垂直横モードのピークを合わせると共に、変換効率を高くし、さらにレンズや光ファイバーの結合が良好なビーム形状を得る。

【解決手段】 イオン注入において、光学結晶基板10の表面と光学結晶基板10のC軸のなす角度をθ、反転ドメイン14が形成される周期をp、光学結晶基板10の表面に形成された反転ドメイン14を形成するための櫛形電極の先端からイオン注入によって形成される導波路16の中心位置までの距離をGとした場合、イオン注入の濃度ピークを光学結晶基板の表面から略  $(G \cdot \tan \theta + p/4)$  の距離に形成する。

【選択図】 図3

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フィルム株式会社